

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-109785

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl. G11B 7/24
C08F 20/10

(21)Application number : 2000-296703 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 28.09.2000 (72)Inventor : MURAKAMI KAZUO
ITO DAISUKE
KITSUNAI TAKASHI

(54) OPTICAL DISK AND ULTRAVIOLET-SETTING COMPOSITION USED FOR THE OPTICAL DISK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ultraviolet-setting type composition that can satisfy both durability and a high transmission rate of its hardened film at a wavelength of about 400 nm, which are suitable for the light-transmitting film of an optical disk, to which recording or reproducing is made with a blue laser, and the optical disk in which the composition is used.

SOLUTION: The hardened film of the ultraviolet-setting type composition containing a (meth) acrylic compound and a photoradical polymerization initiator, whose laser beam-transmission rate is 75% or more, is used as a light-transmitting layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-109785

(P 2 0 0 2 - 1 0 9 7 8 5 A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)		
G11B 7/24	534	G11B 7/24	534	C	4J100
	535		535	C	5D029
			535	A	
C08F 20/10		C08F 20/10			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願2000-296703 (P 2000-296703)

(22) 出願日 平成12年9月28日 (2000. 9. 28)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 村上 和夫

埼玉県川越市伊勢原町5-5-5-8-205

(72) 発明者 伊藤 大介

埼玉県上尾市緑丘4-12-8-205

(72) 発明者 橘内 崇

埼玉県北足立郡伊奈町寿3-78-102

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ディスク及びこれに用いる紫外線硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 ブルーレーザーにより記録又は再生を行なう光ディスクの光透過膜として好適な、耐久性と硬化膜の波長400nm近傍での高透過率とを両立させることができる紫外線硬化型組成物及びこれを採用した光ディスクを提供する。

【解決手段】 光透過層として、レーザー光の透過率が75%以上となる、(メタ)アクリレート化合物と光ラジカル重合開始剤を含有する紫外線硬化型組成物の硬化膜を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】光透過層を通して、370～430nmの範囲内に発振波長を有するレーザー光により記録又は再生を行なう光ディスクにおいて、光透過層が、(メタ)アクリレート化合物と光ラジカル重合開始剤を主成分として含有する紫外線硬化型組成物の硬化膜から成り、該レーザー光の透過率が75%以上であることを特徴とする光ディスク。

【請求項2】請求項1記載の光透過層の形成に用いる紫外線硬化型組成物であって、硬化収縮率が10%以下であることを特徴とする紫外線硬化型組成物。

【請求項3】平均架橋点間分子量が170以上であることを特徴とする請求項2に記載の紫外線硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報記録層を有する基板の上層に、紫外線硬化型組成物で形成された光透過層を有し、この光透過層を通して370～430nmの範囲内に発振波長を有する半導体レーザー（以下ブルーレーザーと称す）により記録又は再生を行なう光ディスク、及びその製造に用いられる紫外線硬化型組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報技術の発展により大容量の情報記録の伝達が可能となった。これに伴い、大容量となる映像、音楽、コンピュータデータ等を記録及び再生できる高密度大容量の光ディスクが要求されている。

【0003】高密度記録媒体として伸長を見せているDVD (Digital Versatile Disc) は、厚さ0.6mmの2枚の基板を接着剤で貼り合わせた構造を有している。DVDにおいては高密度記録を達成する為、CD (Compact Disc) に比べ短波長の650nmのレーザーを用い、光学系も高開口数化している。

【0004】しかし、HDTV (High Definition Television) 画質の映像を記録または再生する為には更なる高密度化が必要となる。DVDの次世代に位置する更なる高密度記録の方法及びその光ディスクの検討が行われており、DVDよりも更に短波長のブルーレーザー及び高開口数の光学系を用いる新しいディスク構造による高密度記録方式が提案されている。これら新しいディスク構造については例えば日経エレクトロニクス(1999.8.9号、P47～P53)にその内容が記載されている。

【0005】何れの構造のディスクについても、光透過層をブルーレーザーが通過するため、レーザー光の波長400nm近傍の透過率が高いことが必要とされる。

【0006】ブルーレーザーの光学系に対応した光ディスクとして、円形基板上に情報記録層、光反射膜を形成し、更に光硬化型樹脂を塗布し、硬化させて光透過層を積層した光ディスクが、特開平11-191240号公

報に提案され、ここでは、光透過層形成材料としてカチオン重合性紫外線硬化型樹脂が使用されている。しかし、カチオン重合性紫外線硬化型樹脂に使用される光重合開始剤は、紫外線照射により光反射膜や記録膜を腐食させ易い性質を有するルイス酸を発生するため、長期間の保存安定性が得られ難い欠点がある。その対策として、通常は光反射膜や記録膜の腐食を防止するためラジカル重合性紫外線硬化型組成物からなる厚さ10μm程度の第1の層を設け、その上にカチオン重合性紫外線硬化型樹脂からなる光透過層を形成することが一般的である。その場合、製造工程が複雑化し生産効率が悪いという問題があった。

【0007】一方、従来からある、(メタ)アクリレート化合物と光ラジカル重合開始剤を主成分として含有する紫外線硬化型組成物から成る光ディスク用保護コート剤あるいはDVD用接着剤は、生産性を上げるため高圧水銀ランプやメタルハライドランプのような光源に対し十分な感度を持つよう設計されている。またDVD用接着剤では、ポリカーボネート等のプラスチック基板を透過して減衰した紫外線でも硬化できるよう、400nm付近での感度を上げるよう設計されている。そのため、硬化後の塗膜においては波長400nm近傍の透過率が低下してしまうという問題点があった。

【0008】また、ブルーレーザーにより記録又は再生を行なう高密度の光ディスクにおいては、情報を正確に読み書きするためにディスクの反りは極力小さく抑える必要があり、硬化収縮率の小さい紫外線硬化型組成物が必要となる。既存の光ディスク用保護コート剤は10%以上の硬化収縮率を有しており、厚さ1.2mmのCD基板において10μm程度の薄膜で塗布しても反りが発生するため、低い反りを必要とするブルーレーザーにより記録又は再生を行なう高密度の光ディスクには適さないという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる状況に鑑みてなされたものであり、ブルーレーザーにより記録又は再生を行なう光ディスクの光透過膜として好適な、耐久性と硬化膜の波長400nm近傍での高透過率とを両立させることができる紫外線硬化型組成物及びこれを採用した光ディスクを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討して、光透過層のブルーレーザー光に対する透過率の実用上の臨界条件を探索した結果、光透過層を(メタ)アクリレート化合物と光ラジカル重合開始剤を主成分とする紫外線硬化型組成物によって形成すると同時に、そのレーザー波長における透過率を特定範囲内に設計することにより良好な特性が実現されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】即ち、本発明は、以下を提供するものであ

含有量(質量部)の総和 $A (= \sum C_i$:ここで $C_i = i$ 成分の含有量)とする。各(メタ)アクリレート化合物含有量(質量部) $C_i \div$ 架橋間分子量 M_i を架橋の総数 B とする。 $(B = \sum (C_i / M_i))$

平均架橋点間分子量 $= A \div B$ とする。

【0023】上記計算により求めた平均架橋点間分子量が170以上になるように、紫外線硬化型組成物中の多官能モノマー成分含有量を特定の範囲に配合設計することにより、硬化収縮率が10%以下となる紫外線硬化型組成物を得ることが可能となり、低い反りを必要とするブルーレーザーにより記録又は再生を行なう高密度の光ディスクに適する組成物が得られる。

【0024】本発明に使用できる重合性モノマーとしては例えば以下のものが挙げられる。単官能(メタ)アクリレートとしては例えば、置換基としてメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、テトラヒドロフルフリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、ノニルフェノキシエチルテトラヒドロフルフリル、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の如き基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0025】また、多官能(メタ)アクリレートとしては例えば、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA1モルに2モルのエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオールのジまたはトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリス

リトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性アルキル化リン酸(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0026】これら重合性モノマーのうち、組成物の硬化収縮率が低くなる点で組成物中に単官能モノマーが含まれているのが好ましい。また、単官能モノマーのうち脂環構造を有するモノマーであれば更に好適であり、例えばシクロヘキシル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の如き基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0027】さらに、重合性モノマーと同時に併用できるものとしては、重合性オリゴマーとしてポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等がある。

【0028】紫外線硬化型組成物としては、常温~40℃において、液状であるものを用いるのが好ましい。溶媒は用いない方が好ましく、用いたとしても極少量に留めるのがよい。また、前記組成物の塗布をスピンコーターで行う場合には、粘度を20~1000mPa・sとなるように調製するのが好ましく、比較的厚膜とする場合は100~1000mPa・sとなるように調製するのがよい。

【0029】また、本発明の組成物には、必要に応じてさらにその他の添加剤として、熱重合禁止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、ホスファイト等に代表される酸化防止剤、可塑剤およびエポキシシラン、メルカプトシラン、(メタ)アクリルシラン等に代表されるシランカップリング剤等を、各種特性を改良する目的で配合することもできる。これらは、紫外線硬化性化合物への溶解性に優れたもの、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いる。

【0030】次に本発明の光ディスクの製造方法について説明する。ピット、相変化膜又は光磁気記録膜等の情報記録層、アルミニウム、金又は銀等の光反射膜を形成した円形樹脂基板上に、本発明の組成物をスピンコート法等により塗布した後、紫外線照射により硬化させて、光透過層を有する光ディスクを得ることができる。

【0031】また、情報記録層及び半透明膜を形成した樹脂基板と、情報記録層及び光反射膜を形成した樹脂基板を用意する。本発明の組成物を一方の基板にリング状に滴下し、もう1枚の基板を重ね合わせ、スピンコート法等により組成物を展延させた後、紫外線照射により硬化させて、貼合せディスクを得ることもできる。この場合、接着層が光透過層となる。

【0032】本発明の光ディスクにおいて、光透過層の厚みは、通常3~200μm程度に設定されるが、厚み

は直接光透過率に影響を及ぼすため、十分な管理が必要である。

【0033】紫外線照射の方式としては、一般的な連続光照射以外に、閃光照射方式を使用してもよい。ランプは、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ等が使用できる。紫外線の照射量は、 $0.05 \sim 2 \text{ J/cm}^2$ の範囲が好ましい。

【0034】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下実施例中「部」は「質量部」を表す。

【0035】実施例1

ビスフェノールA型エポキシアクリレートとしてユニディックV-5500（大日本インキ化学工業社製）9部、脂肪族ウレタンアクリレートとして、ポリテトラメチレングリコール（分子量1000）1モルとイソホロンジシシアネート2モル反応後、ヒドロキシエチルアクリレート2モルを反応させて得たウレタンアクリレート22部、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート37部、2-エトキシエチルアクリレート24部、エチレンオキシド変性リン酸メタクリレート0.2部、光ラジカル重合開始剤としてイルガキュア184（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）5部を加え、1時間混合溶解し、粘度 $230 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （25℃）の組成物を調製した。

【0036】比較例1

実施例1の組成物中、光ラジカル重合開始剤のみを、イルガキュア184（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）5部から、イルガキュア184（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）4部と2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド2部の併用

系に変更し、粘度 $250 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （25℃）の組成物を調製した。

【0037】比較例2

ビスフェノールA型エポキシアクリレートとしてユニディックV-5500（大日本インキ化学工業社製）9部、トリメチロールプロパントリアクリレート46部、ネオペンチルグリコールジアクリレート30部、テトラヒドロフルフリルアクリレート5部、エチレンオキシド変性リン酸メタクリレート0.2部、光ラジカル重合開始剤としてベンゾフェノン7部、p-ジメチルアミノアセトフェノン3部を加え、1時間混合溶解し、粘度 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （25℃）の組成物を調製した。

【0038】試験方法1（硬化膜透過率）

得られる塗膜の厚さが100ミクロンになるようにガラス板上に上記組成物を挟み込み、コールドミラー付きメタルハライドランプ 120 W/cm を用いて照射量 1 J/cm^2 （アイグラフィックス社製光量計UVPF-36）の紫外線を照射した。硬化膜をガラス板から剥離し、分光光度計UV-3100（島津製作所社製）で波長400nmにおける各硬化膜の透過率を測定した。

【0039】試験方法2（硬化収縮率）

上記組成物を25℃の恒温水槽に放置した後、浮き秤を用いて液体比重D1を測定した。次に、得られる塗膜の厚さが100ミクロンになるようにガラス板上に上記組成物を挟み込み、メタルハライドランプで約 1 J/cm^2 照射した。JIS-Z8807-1976に準じ、この塗膜の個体比重D2を求め、下記計算式により硬化収縮率を求めた。

$$\text{硬化収縮率}(\%) = (D2 - D1) / D2 \times 100$$

【0040】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
400nm光線透過率	85%	71%	71%
平均架橋点間分子量	442	442	136
硬化収縮率	6.8%	6.7%	10.6%

【0041】表1から明らかなように、400nm近傍における光透過率の大きい光ラジカル重合開始剤のみを使用した実施例1の組成物は、波長400nmの透過率が40高く、硬化収縮率が小さいので、ブルーレーザーの光学系に適することが分かる。一方、通常的光ラジカル重合開始剤を単独乃至併用で使用した比較例1、2の組成物は、波長400nmにおける透過率が低く、実用的でないことが分かる。また、平均架橋点間分子量が小さい比較例2の組成物は、硬化収縮率が10%を超えてお

り、この点においても好ましくないものである。

【0042】

【発明の効果】光透過層を通して、370~430nmの範囲内に発振波長を有するレーザー光により記録又は再生を行なう光ディスクにおいて、特定の光透過膜を採用することで、該レーザー光の透過性と、耐久性に優れた光透過膜を有する優れた性能の光ディスクを得ることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J100 AL03P AL04P AL05P AL08P
AL09P AL10P AL62Q AL63Q
AL66Q AL67Q BA03P BA03Q
BA04P BA05P BA07Q BB01P
BC03P BC04P BC27P BC37P
BC43P BC43Q BC53P BC74Q
CA23 JA36
5D029 JB47 LA03 LC04 LC11